

УДК 536.77:546.3.19

Грыцив В. И.

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ $A^{IV}B^{VI}$ И $A^{IV}B^{VI}$ С НЕКОТОРЫМИ
МЕТАЛЛАМИ

Обменное взаимодействие между металлами и халькогенидами используют в технологии полупроводниковых приборов. Так, путем диффузии Cu в CdS созданы гетеропереходы Cu_2S/CdS [1].

В широкозонных полупроводниках, к которым принадлежат халькогениды Zn и Cd, обменное взаимодействие типа



(M и M_1 — металлы, X — халькоген) считается исключением и поэтому не привлекает к себе внимания. В узкозонных полупроводниках обменные реакции протекают во многих случаях, что вызывает трудности при изготовлении и применении приборов. Есть основания полагать, что дрейф параметров и возникновение шумов в полупроводниковых приборах обусловлены обменным взаимодействием. Поэтому изучение реакций, описываемых уравнением (1), представляет интерес.

Цель настоящего исследования — установление направления протекания обменных реакций между полупроводниковыми соединениями типов $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и некоторыми металлами. С помощью термодинамического анализа предполагалось определить стабильные разрезы тройных взаимных систем и прогнозировать в первом приближении вид соответствующих политермических сечений.

Если в системе наблюдается химическое взаимодействие, описываемое реакцией (1), то сечение $M-M_1X$ будет неквазибинарным. Возможно также физико-химическое взаимодействие, сопровождающееся образованием твердых растворов, кристаллизацией эвтектики или перитектики. При химическом взаимодействии политермическое сечение может быть как квази-, так и неквазибинарным, а при физико-химическом — только квазибинарным.

Если реакция (1) протекает в прямом направлении, то в системе $M-M_1X$ происходит химическое взаимодействие, а в системе M_1-MX — только физико-химическое. На основе сведений о диаграммах состояния, систематизированных в [2], можно сделать вывод, что образование тройных соединений в процессе реакции (1) маловероятно. Между металлами и полупроводниковыми соединениями типа $A^{IV}B^{VI}$ не обнаружено взаимодействия, приводящего к образованию тройных соединений. Таким образом, если использовать полупроводник M_1X в контакте с M нельзя, то MX с M_1 — можно. Причем значения термодинамических параметров для узкозонных полупроводников таковы, что на основании расчетов установлена возможность их взаимодействия со многими примесями, а широкозонных — только с некоторыми. Примеси, взаимодействующие с широкозонными полупроводниками, все без исключения будут взаимодействовать и с соединениями, имеющими узкую запрещенную зону. Металлы используют для создания контактов в качестве растворителей для перекристаллизации соединений и выращивания кристаллов и как легирующие примеси. Одна-

ко их практическое применение ограничивается, если они взаимодействуют с полупроводниковыми соединениями.

С позиций физико-химического анализа в тройных системах $M-X-M_1$ при протекании реакции (1) сечение $M-M_1X$ будет неквазибинарным, а M_1-MX — квазибинарным. Термодинамические расчеты позволяют по знаку величины стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 определить стабильную пару веществ, составляющих квазибинарное сечение и правильно разбить сложную тройную взаимную систему с химическим взаимодействием на две простые тройные: $MX-X-M_1$ и $MX-M-M_1$, в которых химические реакции отсутствуют и наблюдается только физико-химическое взаимодействие.

Рассмотрим, почему многие примеси не вступают в обменные реакции с атомами решетки широкозонных полупроводников и совсем по-другому ведут себя, попадая в кристаллическую решетку узкозонных. Имеется определенная зависимость ширины запрещенной зоны полупроводников от суммарного заряда ядра атомов, составляющих данное соединение. Термодинамические свойства веществ также определяются положением составляющих их элементов в Периодической системе. Сравнение термодинамических свойств полупроводников типов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{VI}$ [3] показывает, что узкозонные полупроводники обладают более низкими значениями энтальпии образования и более высокими значениями стандартной энтропии по сравнению с широкозонными. Уравнение для ΔG учитывает оба эти фактора: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Следовательно, при введении металлов подгруппы Zn в узкозонный полупроводник $A^{IV}B^{VI}$, например Cd в PbTe, наблюдается обменная реакция [4]



Для этой реакции $\Delta G^0 = -31\,800 + 4,99\,T$, Дж/моль, т. е. она протекает при всех реальных значениях температур. Значения термодинамических параметров узкозонных соединений таковы, что, согласно расчету, они вступают в обменное взаимодействие, поскольку образуются продукты, обладающие более отрицательными величинами энтальпий образования. Такая же картина сохраняется в пределах рядов соединений аналогов. Например, в системе ZnS — Cd обменное взаимодействие не происходит, зато между CdS и Zn идет реакция



Для этой реакции $\Delta G^0 = -46\,030 + 1,51\,T$, Дж/моль, т. е. она также протекает при всех реальных значениях температур.

Наличие обменных реакций должно учитываться при выборе легирующих примесей, получении контактов, создании $p-n$ -переходов, эпитаксии, так как оно является существенной причиной нестабильной работы приборов на основе узкозонных полупроводников и возникновения в них шумов. В настоящей работе сделана попытка определить возможность применения некоторых элементов Периодической системы в качестве легирующих примесей, композиций для контактов, составов для гетеропереходов. Эта задача решена с использованием температурной зависимости ΔG^0 , расчеты которой проведены без учета температурной зависимости теплоемкости компонентов (таблица). В расчетах принимали во внимание, что взаимодействие галлия и индия сопровождается образованием соединений состава $M^{III}X^{VI}$ и $M_2^{III}X_3^{VI}$, а взаимодействие Ge и Sn может вызывать образование сульфидов или селенидов состава $M^{IV}X^{VI}$ и $M^{IV}X_2^{VI}$. В таблице указано на знак ΔG^0 обменных реакций, описываемых уравнением (1). Системы, в которых протекание реакций маловероятно и соответствующие сечения должны быть квазибинарными, условно обозначены знаком + ($\Delta G^0 > 0$). Некоторые реакции не протекают в области низких температур, но, вероятно, должны протекать при высоких температурах

Результаты термодинамического прогноза направления протекания обменных реакций в системах на основе полупроводниковых соединений типов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$

Соединение	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	Ga			In			Ge			Sn		Pb	As	Sb	Bi
							с учетом образования соединений														
							GaX	Ga ₂ X ₃	InX	In ₂ X ₃	GeX	GeX ₂	SnX	SnX ₂							
ZnS	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
ZnSe	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
ZnTe	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CdS	+	+		-		+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CdSe	+	+	+	-		+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CdTe	+	+	+	-		+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
HgS	-	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HgSe	-	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HgTe	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
GeS	+	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
GeSe	+	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
GeTe	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
SnS	+	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
SnSe	+	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
SnTe	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PbS	+	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PbSe	+	+		-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PbTe	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Примечание. + — положительное значение ΔG^0 , реакция не протекает; — — отрицательное значение ΔG^0 , реакция может протекать; +- — реакция не протекает в области низких температур, вероятность протекания при высоких температурах увеличивается; -+ — реакция протекает в области низких температур, но вероятность протекания при высоких температурах уменьшается.

(условное обозначение $+$ $-$). Такое заключение делали в случае положительного энтальпийного и отрицательного энтропийного членов, если величина ΔG^0 изменяла положительный знак на отрицательный при температурах ниже температуры плавления низкоплавкого халькогенида. Для каждой пары полупроводник — металл эта температура различна. Системы, в которых предполагалось обменное взаимодействие, обозначены знаком $-$ ($\Delta G^0 < 0$). Интересен тот факт, что для всех систем на основе халькогенидов Zn (за исключением $\text{ZnX} - \text{Ga}$) ΔG^0 имеет положительное значение. Для систем на основе халькогенидов Hg ΔG^0 принимает отрицательные значения (за исключением $\text{HgTe} - \text{Au}$ (As, Sb, Bi) и $\text{HgX} - \text{As}$). Для систем халькогенид Cd — примесь ΔG^0 имеет как положительные, так и отрицательные значения. Характер физико-химического взаимодействия зависит от термодинамических свойств и ширины запрещенной зоны соединений, положения элементов в Периодической системе (таблица). Для полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ наблюдается такая же закономерность, однако она выражена менее четко.

Полученные результаты могут быть использованы для правильного выбора контактирующих материалов в конструкциях полупроводниковых приборов. Например, если к кристаллам халькогенидов Zn и Cd n -типа можно использовать контакты, изготовленные из In, то для кристаллов халькогенидов ртути и всех соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ In в роли материала для контактов не подходит. Это обусловлено тем, что при контакте In с этими материалами должно протекать обменное химическое взаимодействие, пара таких контактирующих материалов «металл — проводник» термодинамически нестабильна. Практический интерес представляет случай контакта металла с твердыми растворами. Например, In не взаимодействует с CdTe, но должен взаимодействовать с HgTe. Поэтому необходимо знать ту критическую концентрацию теллурида ртути в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, начиная с которой протекает обменная реакция. Выше этой концентрации Hg в твердом растворе In в роли контакта уже будет непригодным.

Элементы V группы (As, Sb, Bi) не взаимодействуют почти со всеми соединениями типов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и могут быть использованы как универсальные растворители для перекристаллизации этих соединений, как экстрагенты быстродиффундирующих примесей, в роли среды — растворителя для получения монокристаллов соединений с высокой температурой плавления, материала для контактов.

Результаты, приведенные в таблице, нельзя рассматривать как окончательные, поскольку известные значения термодинамических величин находятся в широком интервале и не всегда отличаются необходимой точностью. Это особенно следует иметь в виду, когда отрицательное значение ΔG^0 изменяется на положительное или наоборот. В этом случае точка нулевого значения ΔG^0 сильно смещается при изменении ΔG^0 одного из компонентов. Для повышения достоверности прогноза необходимо повышать точность измерения термодинамических параметров полупроводниковых соединений.

Сравнение данных термодинамического прогноза характера политермических сечений с литературными значениями [2] показывает, что наблюдается хорошее совпадение эксперимента с расчетом, за исключением некоторых систем на основе Cu и Ag, а также систем $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Te} - \text{Ga}$. Возможно, что расхождения для систем с участием Cu и Ag вызваны недостаточной точными значениями термодинамических величин, использованных для расчетов ΔG^0 . В системах $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Te} - \text{Ga}$, по данным термодинамического анализа, должно наблюдаться обменное взаимодействие, однако исходя из экспериментальных исследований, диаграммы состояния этих систем принадлежат к эвтектическому типу с вырожденной эвтектикой. Установить причину такого расхождения без постановки дополнительных опытов невозможно. Расхождение может быть вызвано способностью жидкого Ga собираться в капельки, поверхность которых изолирована тонкой пленкой оксидов или халькогенидов, препятствующих дальнейшему взаимодействию.

Автор благодарит Сизова Ф. Ф. за ценные замечания при обсуждении работы.

ВЫВОДЫ

С помощью термодинамического анализа установлен вид политермических сечений тройных систем, включающих соединения типов $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и некоторые элементы.

Исходя из значений ΔG^0 узкозонных полупроводников, показано, что они способны вступать в обменные реакции.

Литература

1. Способ изготовления фотоэлемента.— Изобретения в СССР и за рубежом, 1981, вып. 112, № 5, с. 152.
2. Томашин В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$. Справочник. Киев: Наук. думка, 1981.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник/Отв. ред. Новоселова А. В., Лазарев В. Б. М.: Наука, 1979.
4. Грыцив В. И. Политермическое сечение $PbTe - Cd$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, № 3, с. 545.

Житомирский педагогический институт

Поступила в редакцию
11.IV.1983